

# ИК СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМООКСИЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ТРИМЕТИЛСИЛИЛИРОВАННОГО КРЕМНЕЗЕМА, МОДИФИЦИРОВАННОГО АЦЕТИЛАЦЕТОНОМ ЖЕЛЕЗА(III)

В.М. Богатырев, М.В. Гаевая, А.А. Чуйко

*Институт химии поверхности НАН Украины  
ул. Генерала Наумова 17, 03164 Киев-164*

*Методом термической программированной деструкционной ИК спектроскопии (ТПД-ИК) исследовано термическое превращение метилсилильных групп на поверхности кремнезема, модифицированного ацетилацетонатом железа. Установлено, что в присутствии модификатора ( $Fe(acac)_3$ ) процесс окисления метилсилильных групп происходит в более широком температурном интервале, без четко выраженного температурного максимума.*

*A thermal transformation of methylsilyl groups on the silica surface modified with  $Fe(acac)_3$  has been investigated by temperature programmed destruction IR spectroscopy (TPD-IR). It was found that the process of oxidation of methylsilyl groups in the presence of  $Fe(acac)_3$  was found to occur in the large temperature interval without any exact temperature maximum.*

## Введение

Одним из наиболее информативных методов исследования поверхностных соединений на высокодисперсных кремнеземах является инфракрасная спектроскопия [1]. Коммерческая доступность спектрометров среднего класса, позволяющих получать удовлетворительные количественные результаты, визуализация полученной информации, относительная простота методических приемов исследований и пробоподготовки, воспроизводимость результатов сделали ИК спектроскопию на протяжении последних 35 лет важнейшим методом исследования химических превращений на поверхности дисперсного кремнезема. Проведенные с непосредственным участием будущего директора Института химии поверхности А.А. Чуйко исследования и разработанные методы аналитического применения ИК спектроскопии в оценке структурных функциональных групп модифицированного кремнезема [2-5] составили научную основу для создания промышленного производства модифицированных кремнезёмов в Украине.

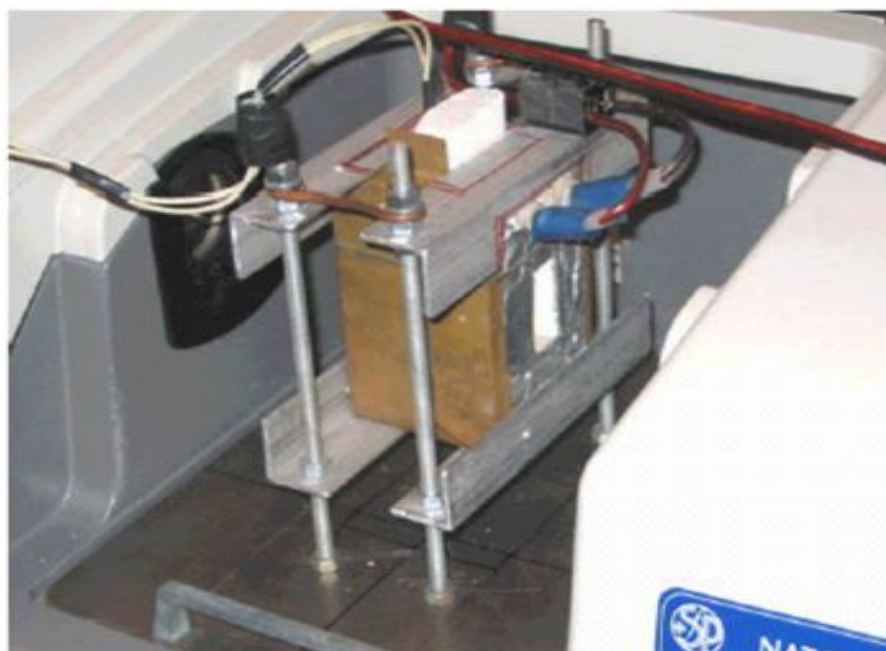
Развитие методических приемов в исследовании поверхности кремнезема и химических превращений адсорбированных соединений развивалось в направлении проведения ИК спектроскопических исследований *in situ*, протекающих непосредственно в измерительной камере спектрометра. При этом достигалось совмещение адсорбционно-весового метода с использованием кварцевой пружины и ИК спектроскопических измерений на базе спектрометра UR-20 [5, 6]. Совершенствование приборной базы в направлении развития ИК спектрометров с Фурье-преобразованием, развитие компьютерной техники и программного обеспечения способствовали созданию измерительных комплексов сочетающих спектральные методы с температурно-программированными исследованиями. Такие приборные комплексы позволяют проводить исследования в режиме программированного повышения температуры с одновременным измерением параметров методами термогравиметрии, масс-спектрометрии

и ИК спектроскопии [7, 8]. Однако в условиях реальных исследований доступность дорогостоящих комплексов весьма проблематична. Поэтому в данной работе рассмотрена возможность исследования термоокислительной деструкции поверхностных соединений модифицированного кремнезема при использовании программированного повышения температуры с применением более простого оснащения.

### Экспериментальная часть

В работе использован однолучевой ИК спектрометр с Фурье-преобразованием ThermoNicolet (Bruker). Для проведения исследований в камере спектрометра была изготовлена приставка с нагреваемой спектральной ячейкой, в которую помещали керамический держатель с пластинкой прессованного образца. Ячейка связана с блоком программирования скорости нагрева и контроля температуры. Скорость повышения температуры регулировали в интервале 5-10 град/мин и регистрировали хромель-алюмелевой термопарой, размещенной непосредственно у поверхности пластинки кремнезема. Проведение термоокислительной деструкции в атмосфере воздуха значительно упростило конструкцию термокамеры (рис. 1).

Запись спектров (50 накоплений) производили непрерывно в процессе линейного повышения температуры ( $T_{\text{макс}} \approx 800$  С). Для количественной обработки результатов измерений использована программа Omnic 6.1.



**Рис. 1.** Приставка с термокамерой, установленная в ИК спектрометре.

Исследования проводили с образцами пирогенного кремнезема А-300 (Государственный Калушский опытный завод ИХП НАН Украины, Калуш), модифицированного гексаметилдисилазаном («Кремнийполимер», Запорожье) и ацетилацетонатом железа  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  (ТУ 6-09-09-631-75).

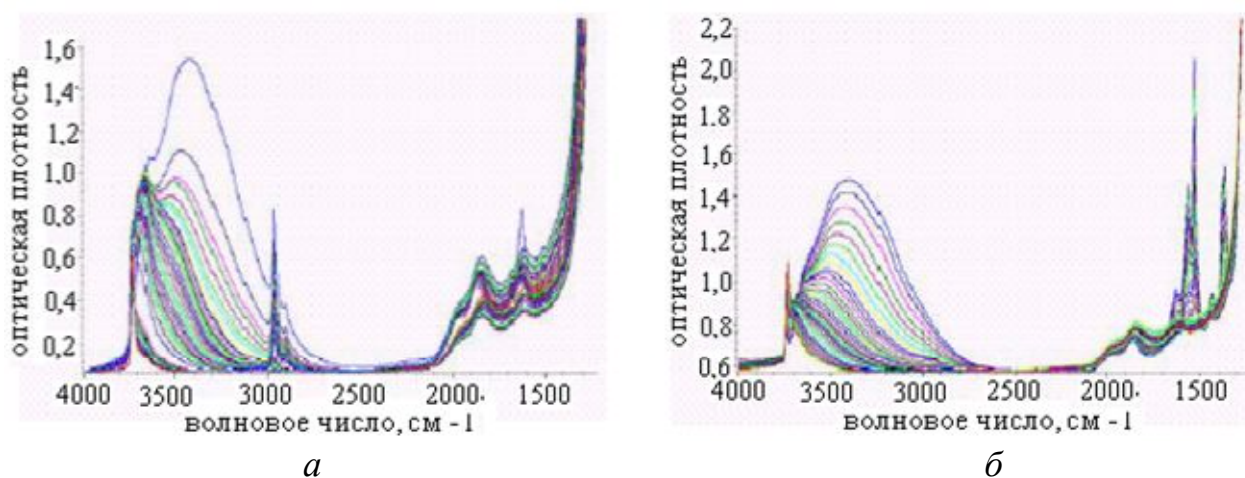
Модифицирование парами гексаметилдисилазана проводили в стеклянном лабораторном реакторе с интенсивным перемешиванием при температуре 150 С. Продукты реакции удаляли прогреванием образца на воздухе при 200 °С. В результате дозированной обработки парами гексаметилдисилазана на части поверхности  $\text{SiO}_2$  силанольные группы  $\equiv\text{Si}-\text{OH}$  замещаются триметилсилильными группами  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  с получением триметилсилилированного (ТМС) кремнезема [9]. Модифицирование образцов кремнезема  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  проводили импрегнированием из раствора  $\text{CCl}_4$ . Дисперсию кремнезема упаривали при 40-60 С и досушивали на воздухе при 100 С. Для исследований были подготовлены образцы ТМС

кремнезема, кремнезема А-300 с адсорбированным  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  и образец комбинированного модифицирования ТМС кремнезема с  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ , содержащий 0,5 % мас. Fe.

## Результаты и их обсуждение

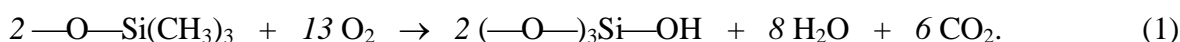
Работа является продолжением систематических исследований влияния соединений переходных элементов на термические превращения метилсилильных групп на поверхности кремнезема [10, 11]. В данной работе мы поставили цель рассмотреть практическую возможность использования метода термически программированной деструкционной ИК спектроскопии (ТПД-ИК) в этих исследованиях.

В результате непрерывной записи спектров во время нагревания образца в спектральной ячейке получается пакет ИК спектров, представляющих состояние поверхностных групп в интервале температур 20-740 С в условиях окислительной атмосферы воздуха. Мы построили графики изменения оптической плотности (D) интересующих нас полос поглощения функциональных групп в зависимости от температуры образца.



**Рис. 2.** ИК спектры термоокислительной деструкции образцов ТМС кремнезема (а) и  $\text{SiO}_2$  модифицированного  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  (б).

С повышением температуры образца в присутствии кислорода поверхностные группы  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  окисляются с образованием силанольных групп. Близко расположенные  $\equiv\text{Si}-\text{OH}$  группы конденсируются между собой с образованием силоксановых мостиков. Суммарная реакция описывается схемой

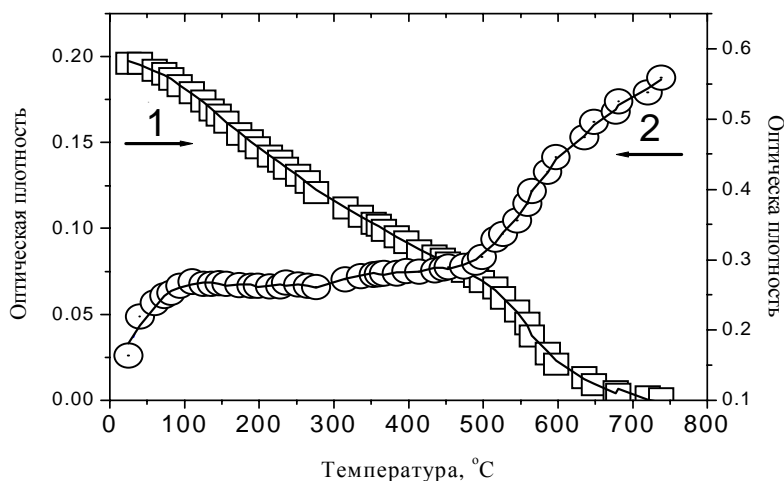


В ходе этой реакции должно наблюдаться согласованное изменение интенсивности полос поглощения  $\text{C—H}$  при  $2964 \text{ см}^{-1}$  и  $\text{SiO—H}$  при  $3948 \text{ см}^{-1}$ . Действительно, на графиках зависимости величины оптической плотности от температуры образца (рис. 3) наблюдается увеличение интенсивности полосы валентных колебаний связей  $\text{O—H}$  в силанольных группах и одновременное уменьшение интенсивности полосы валентных колебаний  $\text{C—H}$  в ТМС-группах.

Возрастание  $D_{\text{SiO—H}}$  до 100 С объясняется удалением физически сорбированной воды, образующей водородную связь со структурными силанольными группами. Далее наблюдается практически горизонтальный участок и выше  $\approx 450 \text{ С}$  происходит интенсивное увеличение концентрации групп  $\text{SiO—H}$ , связанное с полным окислением групп  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ .

Менее однозначно изменение  $D_{\text{C—H}}$ . Монотонное уменьшение величины оптической плотности полосы связей  $\text{C—H}$  связано с явлением, принципиально препятствующим широкому распространению метода ТПД-ИК. В основе этих трудностей лежит влияние температуры на интенсивность и форму полос поглощения в ИК спектроскопии [12]. Существует

линейная зависимость между интенсивностью полос поглощения и температурой регистрации этих полос. Температурные коэффициенты, связывающие изменение интенсивности полос поглощения с изменением температуры на 1 град, для разных полос различны. Охлаждая образец модифицированного кремнезема, нагретый до температуры начала деструкции, интенсивности поглощения соответствующих полос возвращаются к начальным значениям [13].



**Рис. 3** Изменение оптической плотности полос поглощения валентных колебаний связей C—H (1) и SiO—H (2) в ТМС кремнеземе в процессе термоокислительной деструкции.

Исследование ТПД-ИК проведенное для исходного кремнезема А-300 по вышеуказанной методике показало, что интенсивность полосы поглощения SiO—H изменяется незначительно, и в интервале 120-320 С составило 0,96 %. Для групп C—H в аналогичном температурном интервале изменение составило 37,4 %. Известно, что группы C—H у атома кремния обладают высокой термоокислительной устойчивостью и стабильны до 300 С [14]. Поэтому монотонный характер зависимости для C—H –групп до 300 С (рис. 2, кривая 1) относится исключительно к температурному эффекту. Отклонение от монотонности выше 400 С совпадает с увеличением интенсивности полосы поглощения силанольных групп (рис. 2, кривая 2), что соответствует процессу окислительной деструкции по схеме 1.

Кремнезем, модифицированный  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  (рис. 2, б) содержит органические ацетилацетонатные группы  $-\text{O}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3$  в окружении центрального атома железа поверхностных соединений. Термостойкость ацетилацетонатных и триметилсилильных групп существенно различаются (рис. 4).

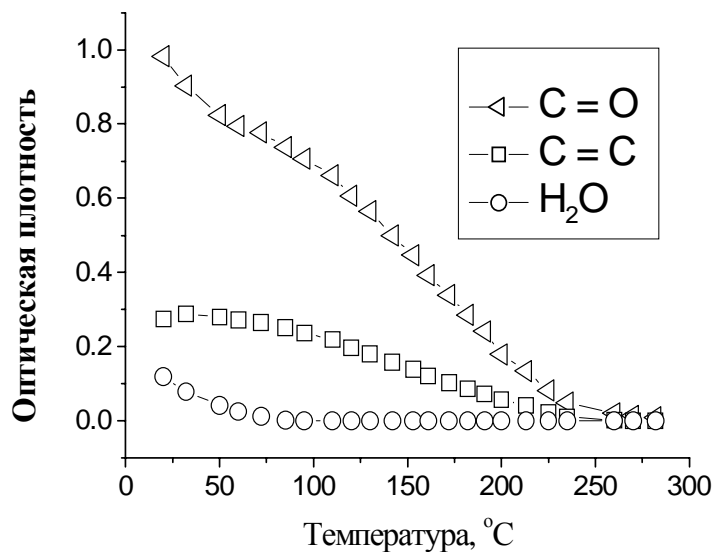
До температуры 250 С ацетилацетонатные группы полностью разрушаются и на поверхности  $\text{SiO}_2$  остаются карбонизованные продукты деструкции, окончательно окисляющиеся до 400 С ( $1430, 1540 \text{ см}^{-1}$ ).

Следующий образец, исследованный методом ТПД-ИК, получен комбинированным модифицированием, и содержал, как группы ТМС, так и  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ . Как следует из характера деструкции ацетилацетонатных групп, к началу процесса окисления групп  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  при 400 С, поверхностные соединения  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  полностью превращаются в оксидные формы Fe [16]. И дальнейшая термоокислительная деструкция ТМС–групп происходит уже в присутствии  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

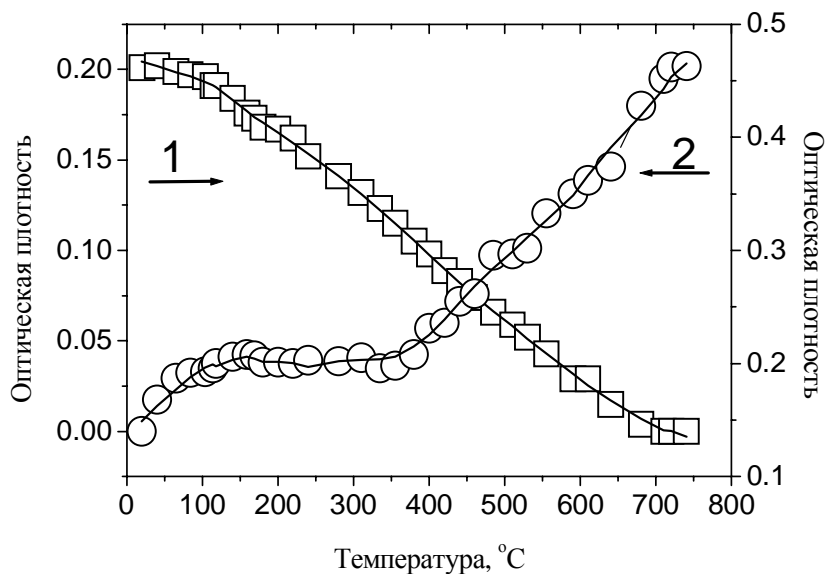
Кривые изменения  $D_{\text{C—H}}$  и  $D_{\text{SiO—H}}$  для комбинированного образца несколько отличаются от образца ТМС кремнезема (рис. 5). Из характера изменения  $D_{\text{SiO—H}}$  следует, что увеличение концентрации поверхностных силанольных групп начинается уже при 350 С более интенсивно, а кривая  $D_{\text{C—H}}$  не имеет явно выраженных перегибов.

Для сравнения характера изменения зависимостей  $D_{\text{C—H}}$  в образцах, содержащих ТМС–группы, мы дифференцировали полученные кривые. Представленные на рис. 6 резуль-

таты свидетельствуют, что выраженный экстремальный характер ( $T_{\text{макс}} 550^{\circ}\text{C}$ ) окисления поверхностных групп  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  в присутствии поверхностных оксидов железа изменяется. Процесс окисления происходит в более широком температурном интервале, более ровно и без четко выраженного температурного максимума.



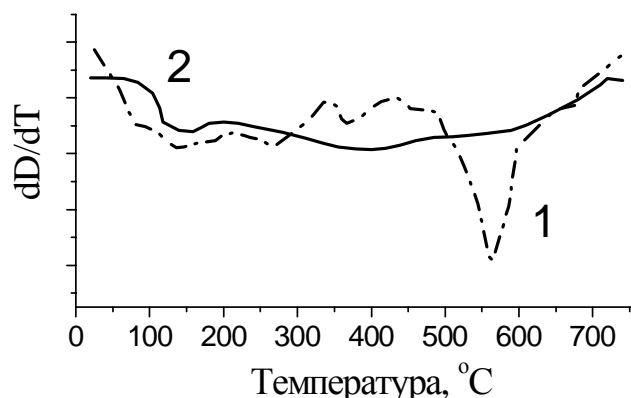
**Рис. 4.** Изменение интенсивности полос поглощения карбонильных групп  $\text{C}=\text{O}$  ( $1530\text{ см}^{-1}$ ),  $\text{C}=\text{C}$  ( $1563\text{ см}^{-1}$ ) и валентных колебаний физически сорбированной  $\text{H}_2\text{O}$  ( $1630\text{ см}^{-1}$ ) с повышением температуры образца кремнезема, модифицированного  $\text{Fe}(\text{acac})_3$



**Рис. 5.** Изменение оптической плотности полос поглощения валентных колебаний связей  $\text{C}-\text{H}$  (1) и  $\text{SiO}-\text{H}$  (2) при термоокислительной деструкции кремнезема комбинированного модифицирования ТМС и  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ .

Полученные результаты позволили оценить точность определения степени модифицирования ТМС кремнезема методом ТПД-ИК, т. к. для комбинированного модифицирования был использован начальный исследуемый образец ТМС кремнезема. В соответствии со схемой (1) протекания высокотемпературной окислительной деструкции поверхностных соединений из одной группы  $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  образуется одна структурная силанольная группа. Мы определили степень замещения по двум кривым  $D_{\text{SiO}-\text{H}}$  (рис. 3 и 5) при температурах 200 и  $740^{\circ}\text{C}$ . Расчитанные значения составили 0,54 в случае ТМС кремнезема и 0,57 для кремне-

зема комбинированного модифицирования. Отличие в измерениях на 5,6 % допускает использование такого метода для полуколичественного анализа.



**Рис. 6.** Дифференциальные кривые зависимости оптической плотности полос поглощения валентных колебаний связей С—Н от температуры для образцов ТМС кремнезема (1) и кремнезема, модифицированного ТМС и  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  (2).

## Выводы

Таким образом, полученные в данной работе результаты показывают перспективность применения метода ТПД-ИК спектроскопии в исследовании химических термически стимулированных превращений поверхностных соединений в модифицированных кремнеземах.

## Литература

1. Киселев В.Ф., Лыгин В.И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ. – М.: Наука, 1972. – 459 с.
2. Соболев В.А., Тертых В.А., Чуйко А.А. Количественное определение гидроксильных групп на поверхности дисперсных кремнезёмов методом инфракрасной спектроскопии // Журн. прикл. спектроскопии. - 1970. – Т. 13, № 4. – С.646-650.
3. Соболев В.А., Тертых В.А., Чуйко А.А. Оптическое определение групп  $\equiv\text{Si-H}$  на поверхности гидридкремнезёмов // Журн. прикл. спектроскопии. – 1969. – Т. 10, № 6. – С.928-932.
4. Соболев В.А., Тертых В.А., Чуйко А.А., Хабер Н.В., Кондратенко А.Б. Количественное определение функциональных групп на поверхности высокодисперсных кремнезёмов методом ИКС // Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. - Киев: Наук. думка, 1973. - Вып. 5. – С.44-49.
5. Соболев В.А., Чуйко А.А., Тертых В.А., Хабер Н.В. Спектральное определение некоторых органических групп, хемосорбированных поверхностью кремнезема // Журн. прикл. спектроскопии. - 1972. – Т. 17, № 3. - С.447-483.
6. Чуйко А.А., Тертых В.А., Соболев В.А. О механизме адсорбции воды и метанола поверхностью кремнезема // Укр. хим. журнал. – 1972. – Т. 38, № 8. – С.774-779.
7. Webb M., Last P.M., Breen C. Synergic chemical analysis – the coupling of TG with FTIR, MS and GC-MS 1. The determination of the gases released during the thermal oxidation of a printed circuit board // *Thermochimica Acta*. – 1999. – V. 326, Iss. 1-2. – P.151-158.
8. Lu R., Purushothama S., Yang X.. TG/FTIR/MS study of organic compounds evolved during the co-firing of coal and refuse-derived fuels // *Fuel Processing Technology*. – 1999. – V. 59, N 1. – P.35-50.
9. Gun'ko V. M, Turov V. V., Bogatyrev V. M. Influence of the Partial Hydrophobization of Fumed Silica by Hexamethyldisilazane on Interactions with Water // *Langmuir* - 2003. – V. 19. – P.10816-10828.

10. Bogatyrov V.M., Borysenko M.V. Thermal destruction of polydimethylsiloxane on a phosphorus-containing silica surface // J. Therm. Anal. Calorimetry, 2000. -V. 62. – P.335-344.
11. Borysenko M.V., Bogatyrov V.M., Dyachenko A.G., Pokrovskiy V.A. Effect of chemical modification of silica surface with metal oxides on the thermal properties of adsorbed polydimethylsiloxane // Chemistry, physics and technology of surfaces. - 2002. – Iss. 7-8. – P.11-18.
12. Дехант И., Данц Р., Киммер В. Инфракрасная спектроскопия полимеров / Пер. с нем. – М.: Химия. – 1976. – 472 с.
13. Богатырев В.М. Спектроскопическое исследование термоокислительной деструкции эфиров на поверхности модифицированного кремнезема // Журн. прикл. спектроскопии. – Т. 65, № 3. – С.326-332.
14. Харитонов Н.П., Островский В.В. Термическая и термоокислительная деструкция полиорганосилоксанов - Л.: Наука, 1982. – 208 с.
15. Богатирьев В.М., Гаева М.В., Оранська О.І. Утворення наночасток оксидів заліза з ацетилацетонату Fe(III) на поверхні кремнезему // Мат. Ювілейної Х Між нар. конф. „Фізика і технологія тонких плівок” (16-21 травня 2005 р.). - Т. 2 - Івано-Франківськ: Гостинець, 2005. – С.89-90.